

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **10-244160**(43)Date of publication of application : **14.09.1998**

(51)Int.Cl.

**B01J 27/199
B01J 37/04
C07C 57/055
// C07B 61/00**(21)Application number : **09-049130**(71)Applicant : **MITSUBISHI RAYON CO LTD**(22)Date of filing : **04.03.1997**(72)Inventor : **NAITO HIROYUKI
MATSUMOTO SATOSHI
KURODA TORU****(54) PREPARATION OF CATALYST FOR PRODUCTION OF METHACRYLIC ACID****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain methacrylic acid in a high yield by mixing a precursor of a dry powder catalyst with powder of a carbonic acid compd. having a specified average particle diameter compacting and heat-treating the resultant mixture.

SOLUTION: A precursor of a dry powdery catalyst having a compsn. represented by the formula $\text{PaMobVcCudXeYfZgOh}$ for production of methacrylic acid by vapor phase catalytic oxidation of methacrolein with molecular oxygen is mixed with powder of a carbonic acid compd. having 0.1-100 μm average particle diameter and the resultant mixture is compacted and heat-treated. In the formula, P, Mo, V, Cu and O are phosphorus, molybdenum, vanadium, copper and oxygen, respectively, X is an element selected from among antimony, bismuth, arsenic, etc., Y is an element selected from among iron, zinc, chromium, etc., Z is an element selected from among potassium, rubidium, etc., and (a) to (h) show the atomic ratio among the elements.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-244160

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl.⁶
B 0 1 J 27/199
37/04 1 0 1
C 0 7 C 57/055
// C 0 7 B 61/00 3 0 0

F I
B 0 1 J 27/199 Z
37/04 1 0 1
C 0 7 C 57/055 B
C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-49130

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月4日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 内藤 啓幸

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 松本 聡

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 黒田 徹

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(54) 【発明の名称】 メタクリル酸製造用触媒の調製法

(57) 【要約】

【課題】 メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するために使用する触媒の調製において、添加物の除去処理が容易であり、メタクリル酸を高収率で製造することができる触媒の調製法を提供する。

【解決手段】 メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するために用いられる特定の組成を有する触媒の調製において、乾燥粉体触媒前駆体に平均粒径0.1~100 μ mの炭酸化合物の粉体を混合し、成型した後に熱処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための下記一般式

$P_a M_o_b V_c C u_d X_e Y_f Z_g O_h$ (ここで式中、P、Mo、V、CuおよびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、ヒ素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b=12$ のとき $a=0.5\sim3$ 、 $c=0.01\sim3$ 、 $d=0\sim2$ 、 $e=0\sim3$ 、 $f=0\sim3$ 、 $g=0.01\sim3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である)で表される組成を有する触媒の調製において、乾燥粉体触媒前駆体に平均粒径 $0.1\sim100\mu m$ の炭酸化合物の粉体を混合し、成型した後に熱処理することを特徴とするメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒の調製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタクロレインの気相接触酸化によりメタクリル酸を製造する際に使用する触媒の調製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、メタクロレインを気相接触酸化してメタクリル酸を製造する際に用いる触媒の調製法に関して数多くの提案がなされている。これらの提案の中で、反応に有効な細孔構造を形成することを目的として添加物を加える触媒の調製法としては、例えば、含窒素ヘテロ環化合物類を添加する方法(特開昭60-239439号公報)、セルロースやゼラチンを添加する方法(特開昭55-73347号公報)等がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの触媒調製法は、得られる触媒の反応成績が充分でなかったり、煩雑な除去処理が必要である等の問題点を有しており、工業的に利用するために更に改良が望まれている。

【0004】本発明は、添加物除去のための特別な処理が必要なく、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を高収率で製造することができる触媒の調製法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の触

媒調製法を改良すべく鋭意研究した結果、乾燥粉体触媒前駆体に特定の粒径を有する炭酸化合物の粉体を混合し、成型した後に熱処理することにより、メタクリル酸を高収率で得ることができる触媒の調製法を見いだした。

【0006】すなわち本発明は、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための下記一般式 $P_a M_o_b V_c C u_d X_e Y_f Z_g O_h$ (ここで式中、P、Mo、V、CuおよびOはそれぞれリン、モリブデン、バナジウム、銅および酸素を示し、Xはアンチモン、ビスマス、ヒ素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステンおよびホウ素からなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Yは鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガン、バリウム、ガリウム、セリウムおよびランタンからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示し、Zはカリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムからなる群より選ばれた少なくとも1種類の元素を示す。a、b、c、d、e、f、gおよびhは各元素の原子比率を表し、 $b=12$ のとき $a=0.5\sim3$ 、 $c=0.01\sim3$ 、 $d=0\sim2$ 、 $e=0\sim3$ 、 $f=0\sim3$ 、 $g=0.01\sim3$ であり、hは前記各成分の原子価を満足するのに必要な酸素原子数である)で表される組成を有する触媒の調製において、乾燥粉体触媒前駆体に平均粒径 $0.1\sim100\mu m$ の炭酸化合物の粉体を混合し、成型した後に熱処理することを特徴とするメタクロレインの気相接触酸化によるメタクリル酸製造用触媒の調製法である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、メタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化してメタクリル酸を製造するための前記一般式 $P_a M_o_b V_c C u_d X_e Y_f Z_g O_h$ で表される組成を有する触媒を調製する際には、まず触媒成分を含む混合溶液または水性スラリーを調製する。該混合溶液または水性スラリーの調製方法は、成分の著しい偏在を伴わない限り特に限定はなく、例えば、沈殿法、酸化物混合法等の公知の方法が挙げられる。

【0008】触媒成分の原料としては、例えば、各元素の酸化物、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、ハロゲン化物等が利用できる。このような原料のうち、例えばモリブデン原料としては、パラモリブデン酸アンモニウム、三酸化モリブデン等が、バナジウム原料としては、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム等が挙げられる。

【0009】次に該溶液または水性スラリーを乾燥させて乾燥粉体触媒前駆体を得る。乾燥方法に特に限定はなく、例えば、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、ドラム乾燥法、気流乾燥法等の公知の方法が利用できる。この際に使用する乾燥機の機種や乾燥温度等の条件に特に限定はな

く、所望する乾燥物の形状や大きさにより適宜選択することができる。得られる乾燥物が塊状である場合は適宜粉碎して粉体状にする。このようにして得られる乾燥粉体触媒前駆体の大きさは、後述する炭酸化合物の粉体と混合する際に混合斑が生じない限り特に制限されない。

【0010】続いて、この乾燥粉体触媒前駆体に0.1～100 μ mの平均粒径を有する炭酸化合物の粉体を混合する。混合方法は混合斑が生じない限り特に制限はなく、公知の混合方法が利用できる。ここでいう平均粒径とは体積基準粒度分布における中位径を指す。平均粒径が0.1 μ m未満の炭酸化合物の粉体を用いると、乾燥粉体触媒前駆体と混合する際に炭酸化合物の微粉体が舞い上がり、取り扱いが煩雑になるばかりでなく、得られた触媒のメタクリル酸収率が低くなるという問題がある。一方、平均粒径が100 μ mを超える炭酸化合物の粉体を用いた場合にも、メタクリル酸収率が低くなり、場合によっては熱処理した触媒成型体の機械的強度が低くなるという問題がある。

【0011】本発明の方法において混合する炭酸化合物は、熱処理工程において少なくともその一部が分解する化合物であればよく、このような化合物としては、例えば、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸亜鉛、炭酸セリウムおよび炭酸マンガンを挙げられる。特に比較的低い温度で分解または昇華する炭酸アンモニウムや炭酸水素アンモニウム等は、200～500℃の熱処理によりその大部分が除去できるので好ましい。

【0012】混合する炭酸化合物の量は、乾燥粉体触媒前駆体100重量部に対して0.1～30重量部が適当である。混合量が0.1重量部未満の場合にはメタクリル酸収率の向上効果が十分に現れず、30重量部を超える場合には熱処理した触媒成型体の機械的強度が低くなる。

【0013】乾燥粉体触媒前駆体に炭酸化合物の粉体を混合したものを成型する際には、公知の成型方法が利用できる。このような成型方法としては、例えば、押出成型法、打錠成型法、造粒成型法等が挙げられる。成型品の形状は特に制限されないが、例えば、円柱状、リング状、星型等が挙げられる。なお、成型に際しては従来より公知の添加剤、例えば、グラファイト、タルク、ガラスファイバー等を添加しても差し支えない。また、成型は無担体で行っても良いが、該混合物をシリカ、アルミナ、シリカーアルミナ、マグネシア、チタニア、シリコンカーバイト等の不活性担体に担持、あるいはこれらの担体で希釈した状態に成型することもできる。

【0014】成型された触媒前駆体は200～500℃、好ましくは300～450℃で熱処理され触媒となる。このような熱処理は触媒の活性を発現させる目的で通常行われるものであるが、本発明においては混合されている炭酸化合物の少なくとも一部分を分解させ、炭酸根を除去する目的も併せ持つ。触媒前駆体の熱処理は加

熱装置を用いて行ってもよいが、反応器に触媒前駆体を充填してその中で行ってもよい。

【0015】平均粒径が0.1～100 μ mである炭酸化合物の添加が、触媒性能の向上に寄与する理由は明らかではないが、熱処理工程で発生する炭酸ガス等の炭酸化合物由来の物質により、メタクロレインからメタクリル酸を合成する反応に有効な細孔構造が触媒中に形成されるためと推測している。

【0016】本発明の方法により調製した触媒の利用に際しては、触媒を固定床反応器に充填し、少なくともメタクロレインおよび分子状酸素を含む原料ガスを流通させる。原料ガスには希釈等の目的で、窒素、水蒸気、炭酸ガス等を加えてもよい。原料ガス中のメタクロレインの濃度は広い範囲で変えることができるが、その濃度は1～20容量%が適当であり、特に3～10容量%が好ましい。分子状酸素源としては空気を用いるのが経済的であるが、必要ならば純酸素で富化した空気も用いる。原料ガス中の分子状酸素の量はメタクロレイン1モルに対して0.3～4モル、特に0.4～2.5モルが好ましい。原料ガス中にはメタクロレインを製造する際の反応や精製処理等に由来する水や低級飽和アルデヒド等が少量含まれていてもよく、これらの物質は反応に実質的な影響を与えない。反応圧力は常圧から数気圧の範囲が好ましい。反応温度は230～450℃の範囲で選ぶことができるが、250～400℃が特に好ましい。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を示す。下記実施例および比較例中の「部」は重量部を意味する。また、触媒組成中のSb、Bi、As、Ge、Zr、Te、Ag、Se、Si、W、B、Fe、Zn、Cr、Mg、Ta、Co、Mn、Ba、Ga、Ce、La、K、Rb、CsおよびTlは、それぞれアンチモン、ビスマス、ヒ素、ゲルマニウム、ジルコニウム、テルル、銀、セレン、ケイ素、タングステン、ホウ素、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タンタル、コバルト、マンガ、バリウム、ガリウム、セリウム、ランタン、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびタリウムを表す。触媒の各元素の原子比率は触媒原料の仕込量から計算により求めた。原料ガス及び反応生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。メタクロレインの反応率（以下、単に反応率という）、生成するメタクリル酸の選択率（以下、単に選択率という）、メタクリル酸の単流収率（以下、単に収率という）は以下の定義に従って算出した。

$$\text{反応率}(\%) = B/A \times 100$$

$$\text{選択率}(\%) = C/B \times 100$$

$$\text{収率}(\%) = C/A \times 100$$

式中のA、B、Cはそれぞれ

A：供給したメタクロレインのモル数

B：反応したメタクロレインのモル数

C：生成したメタクリル酸のモル数

である。

【0018】[実施例1]三酸化モリブデン100部、メタバナジン酸アンモニウム4.06部、85重量%リン酸8.68部および硝酸銅2.80部を純水800部と混合した。これを還流下で3時間加熱攪拌した。得られた触媒成分を含む混合溶液を70℃まで冷却した後、重炭酸セシウム11.3部を純水30部に溶解したものを加え15分間攪拌し、更に硝酸アンモニウム10部を純水30部に溶解したものを加え15分間攪拌した。

【0019】得られた触媒成分を含有するスラリーを、乾燥機入口温度350℃、スラリー噴霧用回転円盤20000回転/分の条件で並流式噴霧乾燥機を用いて乾燥し、乾燥粉体触媒前駆体を得た。

【0020】このようにして得られた乾燥粉体触媒前駆体100部に対して平均粒径20μmの炭酸アンモニウム粉末を10部添加して乾式混合した後、外径4mm、内径2mm、長さ4mmのリング状に打錠成型した。この成型物を空気流通下に380℃で3時間熱処理し表1の触媒を得た。

【0021】本触媒を反応管に充填し、メタクロレイン5%、酸素10%、水蒸気30%、窒素55%(容量%)の混合ガスを反応温度290℃、接触時間3.6秒で通じた。生成物を捕集し分析した結果を表2に示す。なお、表2の炭酸化合物の添加量は、乾燥粉体触媒前駆体100重量部に対する添加量を示す。

【0022】[比較例1]実施例1において、炭酸アンモニウムを添加しない点以外は実施例1と同様にして触媒を調製した。この触媒を用いて、実施例1と同じ反応条件で反応を行った結果を表2に示す。

【0023】[比較例2]実施例1において、炭酸アンモニウムの平均粒径が200μmである点以外は、実施例1と同様にして触媒を調製した。この触媒を用いて、実施例1と同じ反応条件で反応を行った結果を表2に示す。この結果は炭酸アンモニウムを全く添加しなかった場合と同等の成績であり、平均粒径の大きな炭酸化合物

を添加しても効果がないことを示している。

【0024】[実施例2]パラモリブデン酸アンモニウム100部、メタバナジン酸アンモニウム2.76部、硝酸カリウム4.30部を純水300部に溶解した。これに85重量%リン酸8.16部を純水10部に溶解したものを加え、さらに三酸化アンチモン2.06部を加え、攪拌しながら95℃に昇温した。次に硝酸銅1.14部を純水30部に溶解したものを加え、この混合液を15分間攪拌した。

【0025】得られた触媒成分を含有するスラリーを、ドラム乾燥機を用いて乾燥し、乾燥粉体触媒前駆体を得た。

【0026】このようにして得られた乾燥粉体触媒前駆体100部に対して平均粒径30μmの炭酸水素アンモニウム粉末を8部添加して乾式混合した後、外径5mm、長さ3mmの円柱状に打錠成型した。この成型物を空気流通下に390℃で5時間熱処理し表1の触媒を得た。

【0027】この触媒を用いて、反応温度を280℃とする以外は実施例1と同じ条件で反応を行った結果を表2に示す。

【0028】[比較例3]実施例2において、炭酸水素アンモニウムを添加しない点以外は実施例2と同様にして触媒を調製した。この触媒を用いて、実施例2と同じ反応条件で反応を行った結果を表2に示す。

【0029】[比較例4]実施例2において、炭酸水素アンモニウムの平均粒径が250μmである点以外は、実施例2と同様に触媒を調製した。この触媒を用いて、実施例2と同じ反応条件で反応を行った結果を表2に示す。

【0030】[実施例3～9]実施例1に準じて表1の各触媒を調製し、反応温度を表2の条件にした点を除いては実施例1と同一条件で反応した結果を表2に示す。

【0031】

【表1】

	触 媒 組 成
実施例1, 比較例1, 2	P _{1.3} Mo ₁₂ V _{0.5} Cu _{0.2} Cs _{1.0}
実施例2, 比較例3, 4	P _{1.5} Mo ₁₂ V _{0.5} Cu _{0.1} Sb _{0.3} K _{0.9}
実施例3, 比較例5	P _{1.2} Mo ₁₂ V _{0.5} Sb _{0.5} Bi _{0.2} Zn _{0.2} Ce _{0.2} La _{0.3} K _{0.9}
実施例4, 比較例6	P _{1.5} Mo ₁₂ V _{0.5} Cu _{0.2} Fe _{0.2} Te _{0.2} Mg _{0.4} Rb _{1.0}
実施例5, 比較例7	P _{1.4} Mo ₁₂ V _{0.4} Cu _{0.1} Ge _{0.3} Bo _{0.1} Fe _{0.3} K _{0.3} Cs _{0.5}
実施例6, 比較例8	P _{1.5} Mo ₁₂ V _{0.5} Cu _{0.1} As _{0.2} Ga _{0.2} K _{0.7} Cs _{0.2}
実施例7, 比較例9	P _{1.5} Mo ₁₂ V _{0.8} Cu _{0.2} Ag _{0.1} Si _{0.1} Ta _{0.2} Co _{0.1} Cs _{1.0}
実施例8, 比較例10	P _{2.0} Mo ₁₂ V _{0.7} Cu _{0.2} Zr _{0.3} Cr _{0.5} Ti _{0.5}
実施例9, 比較例11	P _{1.4} Mo ₁₂ V _{0.3} Cu _{0.2} Ag _{0.1} Se _{0.2} Mn _{0.05} Ba _{0.2} Cs _{1.0}

【0032】

【表2】

	炭酸化合物			反応温度 (°C)	反応率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
	化合物名	平均粒径 (μm)	添加量 (重量部)				
実施例1	炭酸アンモニウム	20	10	290	84.0	85.6	71.9
比較例1	無添加			"	84.0	84.3	70.8
比較例2	炭酸アンモニウム	200	10	"	83.8	84.1	70.5
実施例2	炭酸水素アンモニウム	30	8	280	80.4	81.6	65.6
比較例3	無添加			"	80.2	79.8	64.0
比較例4	炭酸水素アンモニウム	250	8	"	80.0	79.4	63.5
実施例3	炭酸アンモニウム	50	5	270	89.8	88.9	79.8
比較例5	無添加			"	89.7	87.4	78.4
実施例4	炭酸アンモニウム	10	20	290	87.5	88.7	77.6
比較例6	無添加			"	87.4	87.5	76.5
実施例5	炭酸アンモニウム	30	10	290	88.0	87.5	77.0
比較例7	無添加			"	87.9	86.2	75.8
実施例6	炭酸アンモニウム	15	25	310	83.0	87.0	72.2
比較例8	無添加			"	82.9	85.7	71.0
実施例7	炭酸アンモニウム	50	10	290	83.0	87.3	72.5
比較例9	無添加			"	83.2	85.1	70.8
実施例8	炭酸アンモニウム 炭酸水素アンモニウム	40 15	10 10	290	87.8	86.5	75.9
比較例10	無添加			"	87.6	85.4	74.8
実施例9	炭酸セリウム	30	2	290	86.3	88.0	75.9
比較例11	無添加			"	86.2	87.1	75.1

【0033】[比較例5～11]炭酸化合物を添加しない点以外は、実施例3～9と同様に表1の触媒を調製し、実施例3～9と同一条件で反応した結果を表2に示す。

【0034】

【発明の効果】本発明の触媒調製法によれば添加物除去のための特別な処理が必要なく、この方法により調製された触媒を用いてメタクロレインを分子状酸素により気相接触酸化するとメタクリル酸を高い収率で製造することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.